

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 1/00, C08J 3/09		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/11261
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 1995 (27.04.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00138		(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DE, FI, GB, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LT, LV, MD, NO, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1994 (28.09.94)			
(30) Prioritätsdaten: A 2104/93 19. Oktober 1993 (19.10.93) AT		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder: LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 1, A-4860 Lenzing (AT).			
(72) Erfinder: ZIKELI, Stefan; Schacha 14, A-4844 Regau (AT). HINTERHOLZER, Peter; Mitterweg 21, A-4861 Schörfling (AT).			
(74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Albertgasse 10/8, Postfach 224, A-1080 Wien (AT).			
(54) Title: METHOD OF PREPARING CELLULOSE SOLUTIONS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LÖSUNGEN VON CELLULOSE			
(57) Abstract			
<p>Proposed is method of preparing a plastic solution of cellulose in water containing a tertiary-amine oxide, the method being characterized in that: (a) comminuted cellulosic materials are introduced into an aqueous solution of a tertiary-amine oxide to form a first suspension with a dry-solids content of at least 10 % by weight of cellulose, (b) the first suspension is ground to a high consistency to give a second suspension and (c) the second suspension is converted to a plastic cellulose solution by heating at reduced pressure.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhaltigen tertiären Aminoxid, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß (a) vorzerkleinerte cellulosische Materialien in eine wässrige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen % Cellulose herzustellen, (b) die erste Suspension einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und (c) die zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Lösung von Cellulose übergeführt wird.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Cellulose

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhaltigen tertiären Aminoxid.

Tertiäre Aminoxide sind als alternative Lösungsmittel für Cellulose bekannt. Aus der US-PS 2,179,181 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Aminoxide Cellulose ohne Derivatisierung zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. In den US-PSen 3,447,939, 3,447,956 und 3,508,941 werden weitere Verfahren zur Herstellung cellulosischer Lösungen beschrieben, wobei als Lösungsmittel bevorzugt cyclische Aminoxide eingesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren wird Cellulose bei erhöhter Temperatur physikalisch gelöst.

Wenn die Lösung in einem Doppelschneckenextruder oder in einem Rührgefäß bereitete wird, muß der Zellstoff einer Voraktivierung unterzogen werden, um den Löseprozeß ausreichend schnell zu vollziehen (siehe "Das Papier", Heft 12, Seiten 784-788). Als Voraktivierung werden die Bildung und Regenerierung von Alkalicellulose oder eine hydrothermische Zellstoffbehandlung vorgeschlagen.

Auch gemäß der DD-A - 226 573 wird vor der Lösungsbereitung, die ebenfalls in einem Extruder durchgeführt wird, die Cellulose voraktiviert. Die genannte DD-A geht von einer NMMO-hältigen Cellulose-Suspension mit einer niedrigen Stoffdichte von maximal 2,5 Massen% Cellulose aus. Diese Cellulose-Suspension wird in einem Rührgefäß homogenisiert. Anschließend wird durch Zentrifugieren oder Abpressen die Stoffdichte auf 12,5 Massen% erhöht, auf einen Wassergehalt von 10 - 15 Massen% (bezogen auf NMMO) getrocknet und in einem Extruder mit Entgasungszone bei Temperaturen zwischen 75 und 120°C in eine klare Lösung übergeführt.

Das Verfahren gemäß der genannten DD-A - 226 573 ist mit dem Nachteil behaftet, daß nach der Homogenisierung die Stoffdichte von 2,5 Massen% auf 12,5 Massen% erhöht werden muß, bevor mit der eigentlichen Lösungsherstellung begonnen werden kann. Dies erfordert einen eigenen, zusätzlichen Arbeitsschritt. Außerdem wird beim Abpressen oder Zentrifugieren nicht nur Wasser, sondern unerwünschterweise auch NMMO entfernt.

Das in der EP-A - 0 356 419 der Anmelderin beschriebene Verfahren geht u.a. von Zellstoff aus, der in trockenem Zustand gemahlen wurde. Der Einsatz eines trocken gemahlene Zellstoffes gestattet, den Zellstoff in einer so großen Menge in die wässrige NMMO-Lösung einzurühren, daß sich der Arbeitsschritt zur Erhöhung der Stoffdichte erübrigt. Allerdings kann das Ausgangsmaterial, also der trocken gemahlene Zellstoff, Verhornungen aufweisen, die von einer lokalen Überhitzung in der Mahlvorrichtung stammen und sich auf die Löslichkeit im wässrigen NMMO nachteilig auswirken. Außerdem schädigt eine trockene Feinmahlung die Cellulosestruktur. In dieser Hinsicht wäre eine zu größeren Teilchen führende trockene Mahlung zwar besser, größere Teilchen müssen zur Lösung aber besser aufgeschlossen werden, da andernfalls die Cellulose nur oberflächlich angequollen und schlecht gelöst wird, was Gelkörper zur Folge hat, die der Cellulose-Lösung eine schlechte Filtrierbarkeit verleihen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Herstellung von Lösungen von Cellulose in tertiären Aminoxiden zu vereinfachen und zu verbessern.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhältigen tertiären Aminoxid, ist gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß

- (a) vorzerkleinerte cellulosisch Materialien in eine wässrige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht

- werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen% Cellulose herzustellen,
- (b) die erste Suspension einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und
 - (c) die zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Lösung von Cellulose überzuführen.

Es hat sich gezeigt, daß eine nasse Mahlung im Hochkonsistenzbereich in Anwesenheit eines tertiären Aminoxids das cellulosische Material derart gut aufschließt bzw. aktiviert, daß die Lösungsherstellung erleichtert wird. Als Mahlgeräte eignen sich herkömmliche Hochkonsistenzmischer, Disperger und Refiner.

Die nasse Mahlung der Cellulose im Hochkonsistenzbereich ist als solche aus der CA-PS 914674 bekannt. Sie dient dazu, Cellulose, die für eine nachfolgende Umsetzung zu Celluloseacetat bestimmt ist, für die chemische Reaktion besser aufzuschließen.

Bei der nassen Mahlung werden die Fasern geschnitten, fibrilliert und gequollen. Unter Fibrillieren versteht man das Aufspalten der Fasern parallel zur Faserachse. Ein großer Teil der Fibrillen bleibt nach dem Mahlen fransenartig an den Fasern hängen. Zur Mahlung dienen Maschinen, wie z.B. Holländer, Kegelstoffmühlen, Refiner Scheibenmühlen, Stofflöser und Pulper. Bei der Mahlung wird der Stoffbrei zwischen einem bewegten und einem feststehenden Maschinenteil bearbeitet.

Hochkonsistenzmahlen ist das Mahlen einer wässrigen Suspension, die zwischen etwa 10 Massen% und 35 Massen% Trockensubstanz (Cellulose) aufweist. Beim Hochkonsistenzmahlen wird die zum Mahlen aufgewendete Energie auf die

Cellulose besser übertragen als beim herkömmlichen Mahlen. Dadurch kommt es nicht nur zu einem Aufspalten der Cellulose in Einzelfasern sondern auch zu einem Fibrillieren und Zerschneiden der einzelnen Fasern.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiters dadurch aus, daß die gewünschte Wirkung selbst dann auftritt, wenn die zur Herstellung der ersten Suspension verwendete wässrige Lösung das tertiäre Aminoxid nur zwischen 60 und 72 Massen% enthält und somit einen relativ hohen Wassergehalt aufweist. Dies ermöglicht es auf einfache Weise, z.B. gebrauchte Spinnbäder bzw. Koagulationsbäder nach Regenerierung als Lösungsmittel wiederzuverwenden. Es hat sich gezeigt, daß die gewünschte Wirkung auch dann auftritt, wenn Zusatzstoffe in der ersten und/oder in der zweiten Suspension anwesend sind, wie z.B. TiO_2 , Kaolin, Farbstoffe, Graphit, BaSO_4 , Carboxymethylcellulose und Flammschutzmittel.

Zur Auflösung der Cellulose im Schritt (c) muß dann lediglich der Wassergehalt auf unter 17 Massen% eingestellt werden. Dies kann so durchgeführt werden, daß zunächst in einem ersten Schritt das überschüssige Wasser abgezogen und dann in einem Extruder die erhaltene Masse zur Lösung aufgeschmolzen wird. Diese Arbeitgänge sind z.B. aus der DE-A - 28 30 685 bekannt. Zweckmäßigerweise werden diese beiden Arbeitgänge aber zu einem einzigen vereinigt, indem die im Schritt (b) erhaltene zweite Suspension direkt gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren in die Lösung übergeführt wird.

Es hat sich gezeigt, daß das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte, vorzerkleinerte cellulosische Material noch mit einer Teilchengröße von 70 mm problemlos zur zweiten Suspension verarbeitet werden kann. Besonders vorteilhaft werden Cellulosechips mit einer Größe bis zu 20 mm als vorzerkleinertes Material eingesetzt. Dies Chips können beispielsweise in einer Hammermühle oder in einer Schneidmühle

gewonnen werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß nicht nur hochwertiger Zellstoff als cellulosisches Material eingesetzt werden kann, sondern beispielsweise zumindest teilweise auch Altpapier, Altkarton oder Papierpreßteile. Es ist sogar möglich, als das cellulosische Material teilweise Holzschnitzel und/oder Sägespäne vorzusehen und zu verarbeiten. Es ist bekannt, daß Holzfasern, die normalerweise dicke Zellwände aufweisen, Fasern mit hohem Ligningehalt oder mit hohem Harzgehalt die Reaktivität der Cellulose herabsetzen. Die erfindungsgemäß vorgesehene Hochkonsistenzmahlung in Gegenwart eines tertiären Aminoxids aktiviert diese cellulosischen Materialien aber derart gut, daß im Schritt (c) eine homogene Lösung mit guten Filtrationseigenschaften gebildet wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich als tertiäres Aminoxid N-Methyl-morpholin-N-oxid besonders gut bewährt.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem Verfahren die erfindungsgemäß hergestellte Cellulose-Lösung geformt und in ein Fällbad eingebracht wird. Als Formkörper sind beispielsweise Folien, Schlauchfolien, gesponnene Fasern und Schwämme anzusehen.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben.

Allgemeine Verfahrensweise

Zellstoff wurde vorzerkleinert und in einem Mischer mit einer solchen Menge 72%igem NMMO (28 Massen% Wasser) imprägniert, daß 11-16%ige Suspensionen erhalten wurden. Anschließend wurden die Suspensionen auf eine Temperatur zwischen 50-65°C erhitzt.

Der auf diese Weise mit NMMO vorimprägnierte Zellstoff wurde aus dem Mischer mittels einer Exzenterpumpe kontinuierlich ausgetragen und mit einer Förderschnecke einem Refiner zugeführt. Das über die Mahl- bzw. Dispergierplatten des Refiners geführte Produkt wurde über einen Austragsstutzen abgenommen und mittels einer Exzentrerschneckenpumpe in ein Puffergefäß (z.B. Mischer) überführt, von dem es zur Lösungsbereitung entnommen wurde. Die Lösung wurde gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren bereitet.

Beispiele 1-4

Zur Mahlung wurde ein Krüma-Disperger KD 450 (Scheibendurchmesser 450 mm; Rotordrehzahl 1500 min^{-1}) verwendet. Ausgangsmaterial war ein Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff des Typs Buckeye V5 (Hersteller: Procter & Gamble), der mittels eines Schneidgranulators auf eine Größe von 4 mm vorzerkleinert und mit 70%igem NMMO abgemischt war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

Beisp. Nr.	Konsistenz (Massen%)	Durchsatz (kg/h)	Mahlspalt (mm)
1	11,40	272	0,05
2	11,38	272	0,10
3	11,83	272	0,20
4	11,68	272	0,30
Vergleich	11,49	---	----

Die in den Beispielen 1-4 erhaltenen Suspensionen konnten in kürzerer Zeit in eine Lösung übergeführt werden als die ungemahlene Vergleichssuspension (Vergleich), in der noch dazu vereinzelt Gelkörper zu sehen waren.

Wie bereits erwähnt, wurde das Vergleichsbeispiel mit ungemahlenem und somit 1 diglich vorzerkleinertem und mit

Aminoxid imprägnierten Zellstoff durchgeführt. Die Zellstoffstückchen umgeben sich entsprechend der Lösungsherstellung nach dem NMMO-Verfahren (unabhängig davon, ob die Lösungsbereitung im Rührkessel, Extruder oder im Filmtruder durchgeführt wurde) während des Abdampfens von Wasser mit hochviskoser, frisch entstandener Celluloselösung und stellen dadurch für den weiteren Stoffaustausch ein Hindernis dar. Es wird angenommen, daß dies die Ursache dafür ist, daß Gelkörper entstehen und sich die hochviskose Lösung nur teilweise ausbildet. Diese Gelkörper führen zu Filtrationsproblemen.

Beispiele 5 und 6

Zur Mahlung wurde ein Andritz Sprout-Bauer Refiner (Scheibendurchmesser 300 mm; Rotordrehzahl 3000 min^{-1}) verwendet. Ausgangsmaterial war ein Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff des Typs Buckeye V5 (Hersteller: Procter & Gamble) mit einer Teilchengröße maximal 70 mm vorzerkleinert und mit 70%igem NMMO abgemischt war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

Beisp. Nr.	Konsistenz (Massen%)	Durchsatz (kg/h)	Mahlspalt (mm)
5	14,5	150	0,20
6	14,5	150	0,30
Vergleich	15,9	---	----

Da die Cellulosestückchen eine Größe von maximal 70 x 70 mm hatten, war zur Lösungsbereitung eine längere Zeit als bei den Beispielen 1-4 erforderlich. Aber auch hier war das Phänomen zu beobachten, daß die in den Beispielen 5 und 6 erhaltenen Suspensionen in kürzerer Zeit in eine Lösung übergeführt werden konnten als die ungemahlene Vergleichssuspension, in der noch dazu Gelkörper zu sehen waren.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer formbaren Lösung von Cellulose in einem wasserhaltigen tertiären Aminoxid, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß
 - (a) vorzerkleinerte cellulosische Materialien in eine wässrige Lösung eines tertiären Aminoxids eingebracht werden, um eine erste Suspension mit einer Trockenstoffdichte von mindestens 10 Massen% Cellulose herzustellen,
 - (b) diese erste Suspension einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen wird, wobei eine zweite Suspension erhalten wird, und
 - (c) diese zweite Suspension durch Wärmezufuhr unter vermindertem Druck in die formbare Lösung von Cellulose übergeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der ersten Suspension eingesetzte wässrige Lösung das tertiäre Aminoxid zwischen 60 und 72 Massen% enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das vorzerkleinerte cellulosische Material eine Teilchengröße von maximal 70 µm aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material zumindest teilweise Altpapier eingesetzt wird, welches zerkleinert ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material zumindest teilweise Holzschnitzel und/oder Sägespäne eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als cellulosisches Material teilweise Zellstoff eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der in Anspruch 1 angeführte Schritt (c) in einem Filmtruder vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methyl-morpholin-N-oxid eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ersten Suspension und/oder der zweiten Suspension Additive zugegeben werden.
10. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, bei welchem Verfahren eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellte Lösung von Cellulose geformt und in ein Fällbad eingebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 94/00138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08B1/00 C08J3/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,28 30 685 (AKZONA) 15 February 1979 see page 6, line 28 - page 7, line 13 ---	1-10
Y	EP,A,0 452 610 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 23 October 1991 see page 5, line 16 see table 1 ---	1-10
Y	DATABASE WPI Week 9215, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 121407 & SU,A,1 645 308 (GOLOVA L K) 30 April 1991 see abstract ---	1-10
A	FR,A,891 434 (SUDDEUTSCHE ZELLWEOLLE AKTIENGESELLSCHAFT) 7 March 1944 ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 1994

Date of mailing of the international search report

30.12.94

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 94/00138

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US,A,2 035 148 (J. CORNELIS DE NOOIJ ET AL.) 24 March 1936</p> <p>-----</p>	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 94/00138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2830685	15-02-79	US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-A- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		FR-A,B 2398774	23-02-79
		GB-A,B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		US-A- 4416698	22-11-83
EP-A-0452610	23-10-91	BG-A- 60069	15-09-93
		JP-A- 5156084	22-06-93
FR-A-891434		NONE	
US-A-2035148		NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08B1/00 C08J3/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE,A,28 30 685 (AKZONA) 15. Februar 1979 siehe Seite 6, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 13 ---	1-10
Y	EP,A,0 452 610 (LENZING AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Oktober 1991 siehe Seite 5, Zeile 16 siehe Tabelle 1 ---	1-10
Y	DATABASE WPI Week 9215, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 121407 & SU,A,1 645 308 (GOLOVA L K) 30. April 1991 siehe Zusammenfassung --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 1994

Abschließungsdatum des internationalen Recherchenberichts

30. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,891 434 (SÜDDEUTSCHE ZELLWEOLLE AKTIENGESELLSCHAFT) 7. März 1944 ---	
A	US,A,2 035 148 (J. CORNELIS DE NOOIJ ET AL.) 24. März 1936 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2830685	15-02-79	US-A- 4144080	13-03-79
		AT-B- 364900	25-11-81
		AU-A- 3814778	24-01-80
		BE-A- 868737	03-11-78
		CA-A- 1116808	26-01-82
		FR-A, B 2398774	23-02-79
		GB-A, B 2001320	31-01-79
		JP-C- 1048126	28-05-81
		JP-A- 54024963	24-02-79
		JP-B- 55041693	25-10-80
		LU-A- 79932	07-12-78
		NL-A- 7807421	30-01-79
		SE-B- 445926	28-07-86
		SE-A- 7808039	27-01-79
		US-A- 4416698	22-11-83
EP-A-0452610	23-10-91	BG-A- 60069	15-09-93
		JP-A- 5156084	22-06-93
FR-A-891434		KEINE	
US-A-2035148		KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)